

Fenton 氧化处理难降解有机废水研究进展

王 锐^{1,2}, 刘宪华¹, 王 勇², 邵宗泽²

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300354;

2. 自然资源部第三海洋研究所, 福建厦门 361005)

[摘要] Fenton 氧化属于高级氧化技术, 具有反应时间短、降解效率高、操作简单等优点, 是处理难降解有机废水方法中最具应用前景的方法之一。然而, 传统 Fenton 氧化法存在一些技术缺陷, 包括反应 pH 范围过窄、产生含铁污泥以及 H_2O_2 投加量较高等。针对 Fenton 氧化的局限性, 综述了解决这些问题的最新技术措施, 包括拓展 Fenton 初始反应 pH 至中性或碱性、减少铁泥产生及铁泥循环利用、原位产生 H_2O_2 , 并对每种措施的基本原理及处理难降解有机污染物的应用进行了综述。

[关键词] Fenton 氧化; 难降解有机废水; 原位产生 H_2O_2 ; 铁泥减量; 宽 pH 范围

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0058-09

Research progress of Fenton oxidation treatment refractory organic wastewater

WANG Rui^{1,2}, LIU Xianhua¹, WANG Yong², SHAO Zongze²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China;

2. Third Institute of Oceanography, MNR, Xiamen 361005, China)

Abstract: Fenton oxidation is an advanced oxidation technology with the advantages of short reaction time, high degradation efficiency and simple operation, so it is one of the most promising methods for the treatment of refractory organic wastewater. However, there are some technical defects in the traditional Fenton oxidation process, including the narrow pH value of the reaction, the production of iron-containing sludge and the addition of high dose H_2O_2 and so on. In view of the limitations of Fenton oxidation, the latest technical measures to solve these problems are reviewed in this paper, including expanding the initial pH of Fenton to neutral or alkaline, reducing the production and recycling of iron mud, and generating H_2O_2 in situ. The basic principle of each measure and its application in the treatment of refractory organic pollutants are reviewed.

Key words: Fenton oxidation; refractory organic wastewater; H_2O_2 produced in situ; iron sludge reduction; wide pH range

近年来,随着医药、石化、制革、印染等行业的迅猛发展,废水排放量居高不下。这些废水通常成分复杂、COD 浓度高、可生化性差,大部分含有氯代苯类、硝基苯类、酚类、多环芳烃类、杂环类等有机污染物,具有难生物降解、毒害性大、生物抑制性强等特点。如果不能进行有效的控制和治理,必将对生态环境造成极大的污染和破坏,危害人类生命健康^[1]。对于此类高浓度难降解有机废水,传统的物化法、生化法及其组合方法很难达到

满意的处理效果。

作为处理难降解有机废水最有效的方法之一,高级氧化技术近年来已成为人们的研究热点。高级氧化工艺包括 Fenton 类氧化法、臭氧氧化法、电化学氧化法、微波辅助氧化法、光催化氧化法等^[2-5]。其中 Fenton 法因其适用范围广、反应时间短、降解效率高、操作步骤简单等优点^[6],已成为高级氧化法的代表。Fenton 反应是在酸性条件下, H_2O_2 经由 Fe^{2+} 催化迅速生成大量活性极强的羟基自由基($\cdot OH$),能

使绝大多数有机污染物迅速氧化分解,并最终矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机盐^[7]。由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位高达2.80 V,仅次于 F_2 的2.87 V^[8],且无选择性,对难

降解有机废水具有稳定、高效的处理效果,因此具有广泛的应用前景。近十年来关于Fenton技术的文献发表趋势见图1。

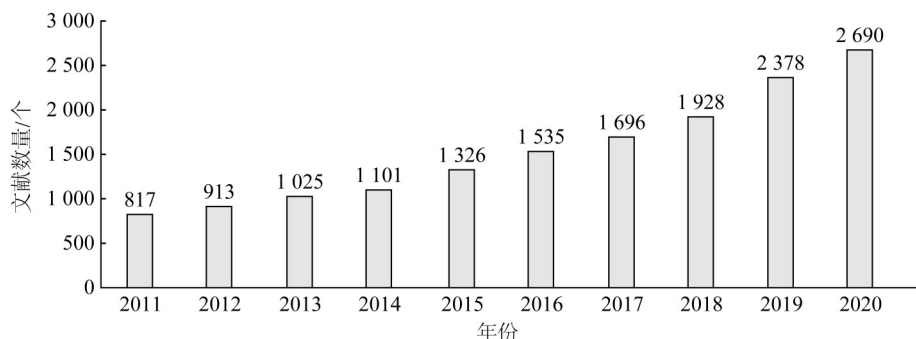


图1 Fenton技术文献发表趋势分析

Fig. 1 Trend analysis of Fenton technical literature

但是,Fenton工程化应用过程中仍存在以下技术缺陷:反应前后投加酸碱调节pH、 H_2O_2 利用率低、出水残留 H_2O_2 影响铁泥沉淀、产生大量铁泥。反应前酸化(pH为3~4)、反应后加碱中和,导致Fenton消耗大量酸碱; H_2O_2 剂量是决定Fenton处理费用的主要因素,一方面投加大量 H_2O_2 满足有机物去除效率,另一方面出水剩余 H_2O_2 造成药剂浪费,且 H_2O_2 分解产气给后续铁泥沉淀造成不利影响;Fenton工艺产生大量铁泥危废,处置费用极高

(约3 000~6 000元/t),高昂的处置费用给企业造成很大经济负担,也造成资源浪费。因此,Fenton技术的研究热点主要包括:(1)原位生成 H_2O_2 ,主要研究方向包括电-Fenton、光-Fenton;(2)减少铁泥产生量及铁泥重复利用,主要研究方向包括多相Fenton、流化床反应器(FBR)-Fenton等;(3)拓展Fenton初始反应pH至中性或碱性,主要研究方向包括铁离子络合剂、固相催化的多相Fenton。笔者对此进行了相关总结,结果见图2。

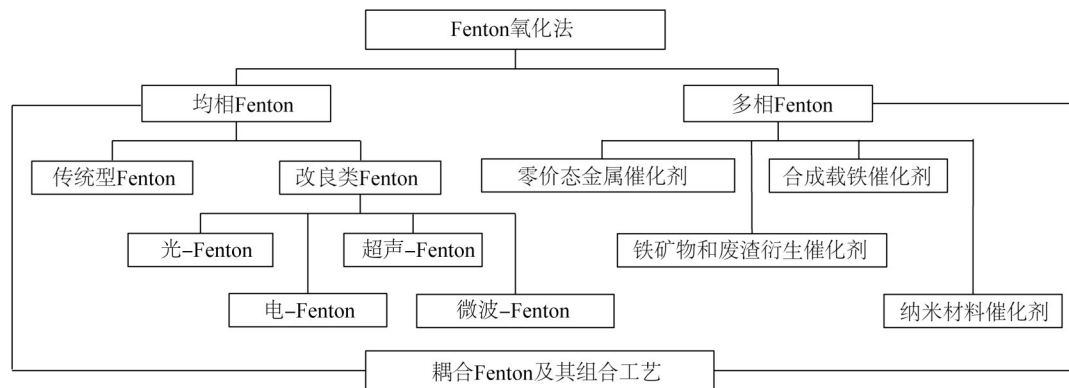


图2 Fenton技术处理废水的研究进展

Fig. 2 Research progress of Fenton technology for wastewater treatment

笔者总结了Fenton氧化法的研究进展,综述解决Fenton技术缺陷的有关技术措施:原位产生 H_2O_2 、拓展反应pH、减少铁泥产生等。结合研究案例,深入探讨了Fenton改良工艺处理有机废水的可行性及应用。

1 原位产生 H_2O_2 的技术措施

在传统Fenton/类Fenton工艺中, H_2O_2 通常采用

批量投料的方式加入,可能导致 H_2O_2 的利用率较低^[9]。此外, H_2O_2 药剂运输和储存相关的高成本和风险使得该工艺具有潜在风险和经济短板^[10]。原位产生和利用 H_2O_2 的Fenton/类Fenton工艺由于能够克服这些问题,在难降解有机废水处理中得到了广泛研究^[11-14]。鉴于 O_2 相对容易获得且安全^[15-16],在这些新Fenton法中,原位生成 H_2O_2 可以通过电解

阴极或光生电子实现 O_2 单电子还原为 H_2O_2 。氧分子转化为过氧化氢的活化机制取决于电子供体,不同的电子供体有不同的活化机制^[17-20]。基于此, O_2 的活化方法可分为电化学活化和光化学活化^[21]。

1.1 O_2 的电化学活化

阴极接受电子,吸附在阴极表面上的 O_2 在阴极材料的催化作用下被选择性还原成 H_2O_2 ,然后经铁基催化剂催化分解成 $\cdot OH$ 。根据阳极上电子的产生方式,原位产生 H_2O_2 的电-Fenton 过程可分为如下两类。

1.1.1 基于电催化的 O_2 活化

通过直流电源为原位生成 H_2O_2 提供电子,阴极材料决定着阴极表面的 O_2 还原反应,是 H_2O_2 高产率的关键因素。不同的阴极材料被用于原位生产 H_2O_2 ,涵盖了从贵金属、金属合金到碳基材料^[14,22]。其中,碳基材料因其稳定性高、低毒、低污染等特性而被广泛应用于 H_2O_2 的原位制备^[23]。Weilu YANG 等^[24]使用石墨烯改性碳纤维阴极,通过电化学方法研究了抗肿瘤药物伊马替尼的氧化降解和矿化。用石墨烯改性的碳纤维阴极处理 8 h 获得了 34.5 mg/L 伊马替尼的完全矿化,而在相同的操作条件下,原碳纤维阴极只去除了 75% 的 TOC。与经典 Fenton 工艺相比,电-Fenton 工艺不仅具有成本优势,避免了 H_2O_2 的运输和储存风险,而且通过在阴极将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,可以实现 Fe^{2+} 的再生,既保持 Fenton 反应的催化活性,又减少了铁污泥的产量。然而,电-Fenton 工艺应克服其 H_2O_2 产率低、单位胞体通量低、电流密度低等缺点^[25]。电-Fenton 反应的典型机理见图 3。

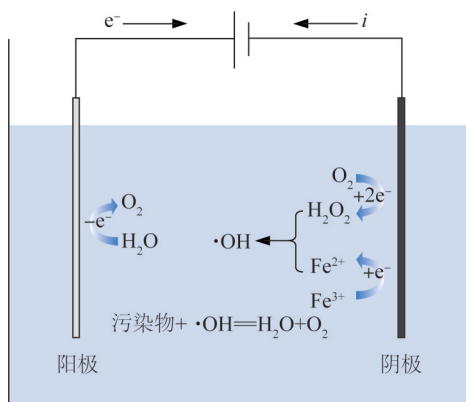


图3 电-Fenton 反应机理示意

Fig. 3 Schematic diagram of electro-Fenton reaction mechanism

1.1.2 基于微生物燃料电池的 O_2 活化

利用废水中存在的电化学活性微生物将有机化合物中储存的化学能转化为电能,原位生成 H_2O_2 的质子和电子主要由微生物的代谢活动产生^[26]。首先,阳极室中的微生物种类会显著影响微生物燃料电池原位生产 H_2O_2 的性能。G. RICCOBONO 等^[27]发现硫还原地杆菌对酸性橙的矿化效率优于腐氏希瓦菌和混合菌群。另外,良好的电极材料对污染物的降解也起着重要作用。Chunhua FENG 等^[28]用聚吡咯/蒽醌-2,6-二磺酸导电膜修饰阳极和阴极,在中性条件以微生物燃料电池为电源驱动电-Fenton,与未修饰电极相比,该修饰电极提高了阴极室中橙 II 的脱色和矿化反应速率。基于微生物燃料电池活化 O_2 的 Fenton 工艺无需外接电源,比较经济环保,但也存在 H_2O_2 产率低等问题^[29]。典型的微生物电 Fenton 系统工作原理示意图见图 4。

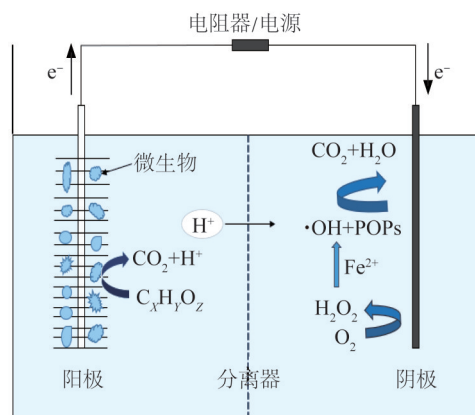


图4 微生物电-Fenton 工作原理示意

Fig. 4 Schematic diagram of the working principle of microbial electro-Fenton

1.2 O_2 的光化学活化

一般在光-Fenton 反应过程中,电子或还原性自由基可与 O_2 反应,从而原位生成 H_2O_2 。基于现有形式的光催化剂, O_2 的光化学活化可以是均相或多相反应。

1.2.1 均相光-Fenton 法

在均相光-Fenton 反应中,络合剂与 Fe^{3+} 形成稳定的络合物,在紫外光照射下,通过电子转移过程产生还原性自由基,从而还原 O_2 生成 H_2O_2 。同时, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 将 H_2O_2 催化分解为 $\cdot OH$ 。在此过程中,络合剂对于污染物的降解至关重要,一方面,

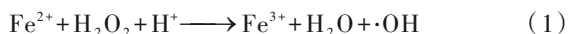
它能有效地阻止 Fe^{3+} 的沉淀;另一方面,形成的络合物可以促进紫外条件下电子由络合剂向金属的转移。比较常用的络合剂是草酸盐、柠檬酸盐、EDDS 和 NTA 等^[30]。Wenyu HUANG 等^[31]在均相光-Fenton 体系中使用 Fe^{3+} /EDDS 络合物作为铁源,能同时提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成效率和 BPA 的降解效率。一般情况下,添加的络合剂虽然可以提高 O_2 活化的能力,但原位生成的 H_2O_2 的量太少,无法有效降解污染物,通常需要添加额外的 H_2O_2 。

1.2.2 非均相光-Fenton 法

在非均相光-Fenton 反应中, H_2O_2 的原位生成可以通过溶解的 O_2 与来自半导体的光生电子在光照下的反应来实现,主要取决于半导体的性质。Jun ZHANG 等^[32]在氯化铁表面化学嵌入碳纳米点,在光照条件下, $\text{FeOCl}/\text{CDots}$ 体系中 H_2O_2 的浓度累积至约 $337.2 \mu\text{mol/L}$,几乎是单独使用 FeOCl 体系的 14 倍。并且,该 Fenton 体系的氧化速率和矿化速率分别是单独使用 FeOCl 体系的 4 倍和 6 倍。尽管非均相光-Fenton 法由于不需要添加 H_2O_2 和利用光电子将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 而被广泛应用于降解无机和有机污染物,但仍然需要克服一些缺点,如光能利用率低、 H_2O_2 现场生产效率低、运行成本高等,这些都限制了光 Fenton 工艺的大规模发展。

2 减少铁泥产生的技术措施

传统的 Fenton 催化反应如式(1)和式(2)所示。



由于式(1)的反应速率约为式(2)的 6 000 倍^[33],导致 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 循环的中断和 Fe^{3+} 在溶液中的积累。而当提高 pH 终止 Fenton 反应时, Fe^{3+} 开始以氢氧化物的形式沉淀,产生大量铁污泥。由于从处理过的废水中吸附残留有机物,铁泥会对环境造成二次污染,通常需要进行深度处理,这极大地增加了工艺成本,限制了 Fenton 氧化法的工业应用^[6,34-35]。解决这一问题的策略主要有两条:一是减少铁泥生成,二是实现铁泥的回收利用。光-Fenton 可以利用光提供的能量加速 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,电-Fenton 通过阴极将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,诸如此类方法虽然可以实现 Fe^{2+} 的再生,但总体效率太低,这在上文原位产生 H_2O_2 的技术措施中已有论述,在此不再赘述。

2.1 非均相 Fenton 催化剂

以非均相 Fenton 催化剂作为替代铁源,通过沉降或外加磁场可以很容易地将非均相催化剂从废水中分离出来,这使得它们在一定程度上比传统的均相催化剂具有吸引力,减少了 Fenton 铁泥的产生。非均相催化剂主要包括负载型催化剂^[36]和非负载型催化剂^[37]。

负载型催化剂将铁物种固定在各种载体上,以克服铁浸出的挑战。Lincheng ZHOU 等^[38]通过在高比表面积磁性多孔碳微球上负载 Fe^{2+} 制备了高效的非均相 Fenton 催化剂。将制备的高效非均相 Fenton 催化剂用于非均相 Fenton 法去除废水中的亚甲基蓝。结果表明,在 pH 为 6.18 条件下,40 min 内亚甲基蓝的降解率超过 90%,表明该催化剂在中性条件下对有机物的降解具有较高的催化活性,该复合材料具有很高的 Fenton 催化能力。此外,重复使用 12 次后催化剂的催化活性几乎不受影响,表明该催化剂具有良好的长期稳定性。

非负载型催化剂主要是天然含铁矿物,可直接与 H_2O_2 形成非均相 Fenton 体系降解难降解有机污染物。Zhengxin LIU 等^[39]合成超小 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米棒(SFNs),并研究了它们对偶氮染料甲基橙(MO)降解的催化作用。SFNs 具有较高的比表面积和更多的催化位点,可以用来解释其对 MO 的高降解率(98%)。此外,pH 在 3~9 范围内,甲基橙的降解速率几乎不受 pH 的影响,表明非均相 Fenton 法可以解决常规 Fenton 法工作 pH 范围窄的问题。与均相铁催化剂相比,以非均相铁作为催化剂的 Fenton 反应具有污泥产量低、工作 pH 范围宽、催化剂可重复使用和长期稳定等优点。然而,非均相催化剂合成条件苛刻、合成路线复杂、合成成本高,限制了其工业化推广^[40]。

2.2 FBR-Fenton 法

非均相 Fenton 法允许在温和的酸碱度条件下工作,并且不会产生污泥。然而,这种方法受到传质的限制,反应速率较慢,催化剂的团聚会减少可用的活性位点。因此,扩大反应器规模以处理实际废水是目前最大的挑战。为了克服其缺陷,设计和提出了一些新型反应器构型,流化床 Fenton 反应器是其中最优秀的构型之一。它可以使铁泥结晶到载体表面,避免多相催化剂团聚,改善催化剂的传质限制,从而避免或减少污泥的

形成,典型流化床反应器示意图5。

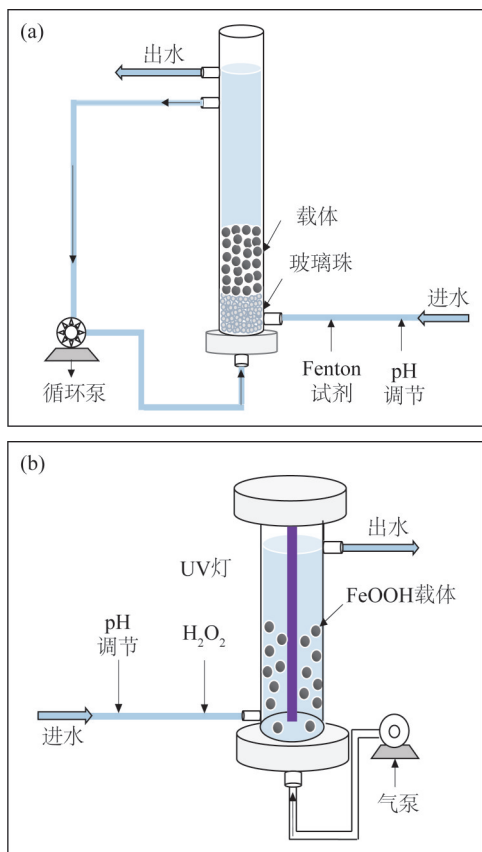


图5 FBR-Fenton反应器(a)和FBR-光Fenton反应器(b)示意

Fig. 5 Schematic diagram of FBR-Fenton reactor(a) and FBR-photo-Fenton reactor(b)

FBR-Fenton工艺可分为FBR-Fenton工艺和FBR-Fenton类工艺。FBR-Fenton工艺中有机物氧化主要采用均相Fenton工艺,所采用的载体为砂子、SiO₂、砖粒等惰性固体,主要参与铁的结晶过程。在FBR-Fenton类工艺中,通过引入含铁矿物或双金属氧化物,非均相Fenton是有机物氧化的主要机理。就均相和非均相而言,它们的关键区别在于诱导Fenton反应的铁源。均相Fenton与非均相Fenton的优缺点对比见表1。

在均相FBR-Fenton体系中,水溶液中的游离Fe²⁺

表1 均相Fenton与非均相Fenton的优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of homogeneous Fenton and heterogeneous Fenton

	优点	缺点
均相Fenton	操作简单,试剂易得,常温常压,反应时间短	铁离子的持续流失,固体污泥的形成
非均相Fenton	可在较宽的pH范围内操作;减少了铁污泥的形成;催化剂易于处理,可重复使用	高剂量H ₂ O ₂ ,化学成本高;反应速率低;催化剂不易合成

是主要的铁源。I. MUANGTAI等^[41]以流化床-Fenton工艺降解苯酚衍生物2,4-二氯苯酚,在pH为3.0、Fe²⁺投加量为0.25 mmol/L、H₂O₂投加量为10 mmol/L和100 g的SiO₂作为载体的最佳条件下,1.0 mmol/L的2,4-二氯苯酚被完全去除,COD去除率为61%,铁泥的生成量减少了16%。该工艺通过氧化铁在载体上结晶减少了铁泥的形成,也有利于铁的回收和再利用。均相FBR-Fenton的另一项最新进展是使用活性炭作为载体。M. M. BELLO等^[42]采用以活性炭作为载体的流化床Fenton工艺处理难降解废水,60 min内COD去除率约为83%,比以采用常规载体SiO₂的去除率高20%。在pH为3时其表现最好,但在pH为7时仍有较好的表现。

在非均相FBR-Fenton体系中,铁源被固定在催化剂结构中。Huiyuan LI等^[43]以废BT4作为催化剂(BT4的主要成分为α-FeOOH,其催化活性高于纯α-FeOOH),在三相流化床反应器中采用非均相光-Fenton法对双酚A进行矿化,在催化剂投加量为2 g/L、H₂O₂投加量为0.74 mmol/L、初始pH为3的条件下,反应3 h后,0.05 mmol/L双酚A溶液的TOC去除率可达90%。反应前后溶液中Fe含量几乎没有变化,催化剂相当稳定,可重复使用。这项技术可以作为一种经济有效的方法来降解有机污染物,同时解决了传统Fenton工艺使用过程中大量产生铁泥的问题。

2.3 铁泥的资源化利用

Fenton铁泥作为一种潜在的原料,可以通过操作条件的控制转化为其他铁矿物,实现铁泥的资源化利用。Hui ZHANG等^[44]利用Fenton污泥作为铁源合成NiFe₂O₄,作为Fenton工艺的催化剂,可去除95%的苯酚,说明NiFe₂O₄在非均相Fenton工艺中具有优异的催化性能。D. GAMARALALAGE等^[45]建立间歇式铁泥再循环系统,将铁泥浓缩后作为铁源投加到后续的Fenton运行中,结果表明橡胶废水的TOC减少了77%。Fenton铁泥中通常含有氢氧化铁,它作为吸附剂被广泛研究,可以去除水中的有机物、磷酸盐、砷、铬和铅以及沼气中的硫化氢^[46]。Fenton污泥铁矿物含量高,在建筑材料领域,可作为生产水泥的原材料^[47]。Zhimin QIANG等^[48]以恒电位(CPM)或恒流模式(CCM)电再生Fe²⁺来最大限度地减少铁泥产生,为Fe²⁺电再生的优化提供了电流效率方面的基础信息。结果表明,与饱和甘

汞电极(SCE)相比, Fe^{2+} 再生的最佳阴极电位为0.1 V。在保持初始 Fe^{3+} 浓度恒定的情况下,CPM下产生的平均电流密度大约等于CCM中应用的最佳电流密度。适宜的pH范围在 Fe^{3+} 产生水解的pH以下,增加阴极表面积和溶液温度可以显著提高 Fe^{2+} 的再生率。

3 拓展 Fenton 反应 pH 的技术措施

对于 Fenton 反应,pH 范围只有在 2~4 才可以达到最佳的处理效率^[49]。但是有机废水的 pH 大多不在这个范围内。为了在 Fenton 反应过程中达到最佳的 pH 范围,大量的化学物质被用于将有机废水的 pH 调节到 2~4,这增加了有机废水处理的成本^[50]。为维持 Fenton 体系作用的高效性,并在一定程度上拓宽其 pH 适用范围,理论上可以通过以下几种方式实现:(1)利用固体催化剂;(2)铁络合。

3.1 固体催化剂

固体铁基材料如纳米零价铁^[51]、氧化铁^[52]、铁改性黏土^[53]等越来越多地取代均相 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶液作为 Fenton 反应的催化剂。然而,仍然存在一些缺点,如催化活性低,需要借助超声波和光照,这阻碍了它们的工业化过程^[54]。近年来,人们在提高类 Fenton 催化剂的催化活性方面做了许多工作如:(1)减小催化剂的尺寸以增加其比表面积。Nan WANG 等^[55]利用超声辐照制备的 Fe_3O_4 纳米粒子粒径较小(16.5 nm),比表面积较大(82.5 m^2/g),在水中的分散性较高。在 pH=5.4、温度 40 $^\circ\text{C}$ 条件下, Fe_3O_4 纳米粒子能够活化 H_2O_2 ,60 min 内可去除约 90% 的罗丹明 B。(2)改善催化剂的分散性以防止团聚^[56]。Bocheng QIU 等^[56]制备了石墨烯气凝胶负载 Fe_2O_3 催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GAs}$),相比于 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{D}$ -石墨烯, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GAs}$ 表面纳米粒子高度分散,可以抑制光-Fenton 反应中 Fe^{2+} 的损失,稳定 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的转化,并首次在 3.5~9.0 的宽 pH 范围内表现出超稳定的太阳光驱动 Fenton 活性。(3)加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原循环。CNTs/FeS 是一种利用碳纳米管(APCNTs)中的铁纳米颗粒合成的新型催化剂,Jie MA 等^[57]将其作为类 Fenton 催化剂去除水溶液中的环丙沙星,CNTs/FeS 类 Fenton 体系具有 3.0~8.0 的宽 pH 适用范围,环丙沙星的去除率随着 pH 的增加而增加,在 pH=7.0 时环丙沙星的去除率最高。在此过程中,CNTs/FeS 催化剂表现出良好的再生性能,即使经过 4 次循环,仍保持较高的催化活性(>75%)。(4)催化剂的表面修饰,如硫修饰的氧化铁^[58]。特别是近年来,硫掺杂或修饰的氧化铁

因其能大大提高催化活性和拓宽 pH 适用范围而备受关注。Jiangkun DU 等^[58]制备了介孔硫改性氧化铁作为 H_2O_2 催化剂降解双酚 A,实验表明,在 pH=7.0 条件下,15 min 内双酚 A 的去除率可达 100%。

3.2 铁络合

在 Fenton 反应中加入络合剂,与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 形成络合物,使铁离子在高 pH 条件下保持可溶性,并稳定在某一理想值,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 。常见的络合剂有腐殖质(HSs)和聚羧酸盐等。

HSs 作为一种普遍存在的天然大分子,其含有羧基、酚基、醇基、氨基等基团,使它们能够与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 形成络合物^[59]。根据溶解度的特点,HSs 可分为腐殖酸(HAs)、富里酸(FAs)和胡敏素。A. GEORGI 等^[59]在 pH 为 5~7 的 Fenton 体系中加入适量 HA 可以显著提高有机物的氧化速率,5 h 内苯的去除率高达 95% 以上。N. KLAMERTH 等^[60]指出在 pH=6.5 时,加入 10 mg/L 的 HA 是改进光-Fenton 体系的一个很好的选择,可以促进 15 种新污染物的降解。C. FAN 等^[61]考察了腐殖酸存在下 Fenton 法降解对硫磷的效果,结果表明,在水溶液中加入 10 mg/L 腐殖酸时,Fenton 法对对硫磷的去除效果是没有腐殖酸情况下的两倍。B. A. SOUTHWORTH 等^[62]认为,在弱酸性地表水中,FA 修饰的光-Fenton 反应是最重要的 $\cdot\text{OH}$ 来源,自由基导致阳光照射下的淡水中有有机污染物的显著降解。总体而言,前人的研究表明,在低 pH 下,向 Fenton 系统中添加 HSs 对有机污染物的降解没有显著影响,甚至抑制了有机污染物的降解。然而,在较高的 pH 下,它们通常会加速有机物的降解。

聚羧酸盐(如柠檬酸和草酸)可以与 Fe^{3+} 反应形成强络合物。形成的络合物在太阳光照射下可以发生快速的光化学反应,形成活性氧化物种^[63]。据报道,在光照条件下, H_2O_2 与 Fe^{2+} -聚羧酸盐反应的速度比与 Fe^{2+} 反应的速度快 10~1 000 倍^[64]。Yaongchao LI 等^[65]指出,在 pH > 5 的条件下,柠檬酸作为 Fenton 体系的络合剂可促进 2,4,6-三氯苯酚的降解。然而,在 pH > 8 时,铁显著析出。S. LEWIS 等^[66]研究证明,在接近中性的 pH 下,在柠檬酸修饰的 Fenton 反应中,三氯乙烯可有效脱氯。Yanbo ZHOU 等^[67]报道,与其他络合剂(酒石酸、EDTA)修饰的工艺相比,草酸修饰的类 Fenton 工艺对双酚 A 的去除率更高。在 2.0 mmol/L CaO_2 、0.25 mmol/L Fe^{3+} 和 1.0 mmol/L 草酸的条件下,双酚 A 降解率从未加

草酸时的 21.3% 增加到 98.9%。

4 结语

反应前后投加酸碱调节 pH、高剂量 H_2O_2 投加、 H_2O_2 利用率低、出水残留 H_2O_2 影响铁泥沉淀、产生大量铁泥等缺点一直制约着 Fenton 氧化法处理难降解有机废水的应用。基于此,笔者综述了近年来在解决 Fenton 氧化局限性方面的研究进展,提出了三大针对性技术改良措施:(1)原位产生 H_2O_2 的技术措施主要包括电-Fenton、光-Fenton。通过电话活化或光活化 O_2 不仅可以原位生成 H_2O_2 ,而且可以实现 Fe^{2+} 的再生,减少铁泥产量。相比于传统 Fenton 工艺,电-Fenton、光-Fenton 比较经济环保,但目前存在能源利用率低、 H_2O_2 现场生产效率低等问题。(2)减少铁泥产生的技术措施主要包括使用多相催化剂、FBR-Fenton 以及铁泥的资源化利用。与均相催化剂相比,多相催化剂具有污泥产量低、适用 pH 范围宽、催化剂可重复使用等优点,这在 FER-Fenton 工艺中也有着明显的体现。然而,开发出低浸出率、高稳定性、高催化活性的多相催化剂具有一定的挑战性。此外,将铁泥转为其他铁矿物,用作制备吸附剂和建筑材料等,可以实现铁泥的资源化利用。(3)拓展反应 pH 的技术措施主要包括利用固体催化剂和铁络合。利用可释放出 Fe^{2+} 的固体催化剂和添加适宜的络合剂可有效拓展 Fenton 法 pH 适用范围,但不同种类的催化剂或络合剂的适用条件以及拓展 pH 的能力不同,而且还存在拓展 pH 适用范围能力的有限性。

参考文献

- [1] SONG Yinan, KIRKWOOD N, MAKSIMOVIĆ Č, et al. Nature based solutions for contaminated land remediation and brownfield redevelopment in cities: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 568-579.
- [2] SUN Yuqing, YU I K M, TSANG D C W, et al. Tailored design of graphitic biochar for high-efficiency and chemical-free microwave-assisted removal of refractory organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125505.
- [3] YU Qianqian, FENG Ling, CHAI Xinna, et al. Enhanced surface Fenton degradation of BPA in soil with a high pH[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 335-343.
- [4] SUN Yuqing, CHO D W, GRAHAM N J D, et al. Degradation of antibiotics by modified vacuum-UV based processes: Mechanistic consequences of H_2O_2 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in the presence of halide ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 312-321.
- [5] LI Xufang, CHEN Weiyu, MA Luming, et al. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 336-343.

- [6] WANG Nannan, ZHENG Tong, ZHANG Guangshan, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 762-787.
- [7] SANTOS M S F, ALVES A, MADEIRA L M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 279-290.
- [8] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(23): 2577-2641.
- [9] ASGHAR A, ABDUL RAMAN A A, WAN DAUD W M A. Advanced oxidation processes for in situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 826-838.
- [10] YANG Zhao, ZHANG Xu, PU Siji, et al. Novel Fenton-like system ($\text{Mg}/\text{Fe}-\text{O}_2$) for degradation of 4-chlorophenol [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 906-913.
- [11] WANG Jianlong, WANG Shizong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 620-640.
- [12] FDEZ-SANROMÁN A, ACEVEDO-GARCÍA V, PAZOS M, et al. Iron-doped cathodes for electro-Fenton implementation: Application for pymetrozine degradation[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 338: 135768.
- [13] GAO Xin, MA Changchang, LIU Yang, et al. Self-induced Fenton reaction constructed by $\text{Fe}(\text{III})$ grafted BiVO_4 nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468: 673-683.
- [14] SHEN Xuqian, XIAO Fan, ZHAO Hongying, et al. In situ-formed PdFe nanoalloy and carbon defects in cathode for synergic reduction-oxidation of chlorinated pollutants in electro-Fenton process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4564-4572.
- [15] YANG Zhao, GONG Xiaobo, PENG Lin, et al. Zn^0 -CNTs- Fe_3O_4 catalytic in situ generation of H_2O_2 for heterogeneous Fenton degradation of 4-chlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 665-673.
- [16] JIANG Zhenying, WANG Lingzhi, LEI Juying, et al. Photo-Fenton degradation of phenol by $\text{CdS}/\text{rGO}/\text{Fe}^{2+}$ at natural pH with in situ-generated H_2O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 367-374.
- [17] YALFANI M S, CONTRERAS S, MEDINA F, et al. Direct generation of hydrogen peroxide from formic acid and O_2 using heterogeneous $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2008(33): 3885.
- [18] YUAN Songhu, MAO Xuhui, ALSHAWABKEH A N. Efficient degradation of TCE in groundwater using Pd and electro-generated H_2 and O_2 : A shift in pathway from hydrodechlorination to oxidation in the presence of ferrous ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3398-3405.
- [19] LUO Mingsen, YUAN Songhu, TONG Man, et al. An integrated catalyst of Pd supported on magnetic Fe_3O_4 nanoparticles: Simultaneous production of H_2O_2 and Fe^{2+} for efficient electro-Fenton degradation of organic contaminants[J]. *Water Research*, 2014, 48: 190-199.
- [20] YALFANI M S, CONTRERAS S, MEDINA F, et al. Hydrogen sub-

- stitutes for the in situ generation of H_2O_2 : An application in the Fenton reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 340–346.
- [21] CAI Q Q, LEE B C Y, ONG S L, et al. Fluidized-bed Fenton technologies for recalcitrant industrial wastewater treatment-Recent advances, challenges and perspective[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116692.
- [22] LIU Xiaocheng, LI Wenqiang, WANG Yiran, et al. Cathode-introduced atomic H* for $Fe(II)$ -complex regeneration to effective electro-Fenton process at a natural pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 6927–6936.
- [23] PANIZZA M, OTURAN M A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(20): 7084–7087.
- [24] YANG Weilu, ZHOU Minghua, OTURAN N, et al. Electrocatalytic destruction of pharmaceutical imatinib by electro-Fenton process with graphene-based cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305: 285–294.
- [25] SIRÉS I, BRILLAS E, OTURAN M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(14): 8336–8367.
- [26] WANG Heming, PARK J D, REN Z J. Practical energy harvesting for microbial fuel cells: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(6): 3267–3277.
- [27] RICCOBONO G, PASTORELLA G, VICARI F, et al. Abatement of AO7 in a divided microbial fuel cells by sequential cathodic and anodic treatment powered by different microorganisms[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 799: 293–298.
- [28] FENG Chunhua, LI Fangbai, LIU Haiyang, et al. A dual-chamber microbial fuel cell with conductive film-modified anode and cathode and its application for the neutral electro-Fenton process[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(6): 2048–2054.
- [29] PANT D, VAN BOGAERT G, DIELS L, et al. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6): 1533–1543.
- [30] CLARIZIA L, RUSSO D, SOMMA I D, et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 358–371.
- [31] HUANG Wenyu, BRIGANTE M, WU Feng, et al. Development of a new homogenous photo-Fenton process using $Fe(III)$ -EDDS complexes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 239: 17–23.
- [32] ZHANG Jun, ZHANG Gong, JI Qinghua, et al. Carbon nanodot-modified FeOCl for photo-assisted Fenton reaction featuring synergistic in situ H_2O_2 production and activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118665.
- [33] MARTÍNEZ-HUITLÉ C A, RODRIGO M A, SIRÉS I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13362–13407.
- [34] PANG Suyan, JIANG Jin, MA Jun. Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: Evidence against ferryl ions [$Fe(IV)$] as active intermediates in Fenton reaction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(1): 307–312.
- [35] NIE Yulun, HU Chun, QU Jihui, et al. Efficient photodegradation of acid red B by immobilized ferrocene in the presence of UVA and H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 146–152.
- [36] ZHANG Shuzhen, HE Wen, ZHANG Xudong, et al. Fabricating Fe_3O_4 /Fe/biocarbon fibers using cellulose nanocrystals for high-rate Li-ion battery anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 1175–1184.
- [37] MINELLA M, MARCHETTI G, DE LAURENTIIS E, et al. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155: 102–109.
- [38] ZHOU Lincheng, SHAO Yanming, LIU Junrui, et al. Preparation and characterization of magnetic porous carbon microspheres for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7275–7285.
- [39] LIU Zhengxin, ZHANG Lujie, DONG Feihong, et al. Preparation of ultrasmall goethite nanorods and their application as heterogeneous Fenton reaction catalysts in the degradation of azo dyes[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(8): 4170–4178.
- [40] GANIYU S O, ZHOU Minghua, MARTÍNEZ-HUITLÉ C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 103–129.
- [41] MUANGTHAI I, RATANATAMSKUL C, LU M C. Removal of 2,4-dichlorophenol by fluidized-bed fenton process[J]. *Sustainable Environment Research*, 2010, 20(5): 325–331.
- [42] BELLO M M, RAMAN A A A, ASGHAR A. Activated carbon as carrier in fluidized bed reactor for Fenton oxidation of recalcitrant dye: Oxidation-adsorption synergy and surface interaction[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101001.
- [43] LI Huiyuan, PRIAMBODO R, WANG Yan, et al. Mineralization of bisphenol A by photo-Fenton-like process using a waste iron oxide catalyst in a three-phase fluidized bed reactor[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53: 68–73.
- [44] ZHANG Hui, LIU Jianguo, OU Changjin, et al. Reuse of Fenton sludge as an iron source for $NiFe_2O_4$ synthesis and its application in the Fenton-based process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 53: 1–8.
- [45] GAMARALALAGE D, SAWAI O, NUNOURA T. Reusing the generated sludge as Fe source in Fenton process for treating crepe rubber wastewater[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2019, 21(2): 248–257.
- [46] MAGNONE E, KIM S D, PARK J H. A systematic study of the iron hydroxide-based adsorbent for removal of hydrogen sulphide from biogas[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 270: 155–160.

- [47] AMINS K, ABDEL HAMID E M, EL-SHERBINY S A, et al. The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles[J]. HBRC Journal, 2018, 14(3): 309-315.
- [48] QIANG Zhimin, CHANG J H, HUANG C P. Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes[J]. Water Research, 2003, 37(6): 1308-1319.
- [49] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1): 1-84.
- [50] PERINI J A L, TONETTI A L, VIDAL C, et al. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 761-771.
- [51] XU Lejin, WANG Jianlong. Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10145-10153.
- [52] RUALES-LONFAT C, BARONA J F, SIENKIEWICZ A, et al. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166/167: 497-508.
- [53] YATMAZ H C, KERISSENU D. Photocatalytic efficiencies of alternate heterogeneous catalysts: Iron modified minerals and semiconductors for removal of an azo dye in solutions[J]. Environment Protection Engineering, 2018, 44(1): 5-17.
- [54] HOU Liwei, WANG Liguang, ROYE R S, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 458-467.
- [55] WANG Nan, ZHU Lihua, WANG Dali, et al. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2 [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(3): 526-533.
- [56] QIU Bocheng, XING Mingyang, ZHANG Jinlong. Stober-like method to synthesize ultralight, porous, stretchable Fe_2O_3 /graphene aerogels for excellent performance in photo-Fenton reaction and electrochemical capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(24): 12820-12827.
- [57] MA Jie, YANG Mingxuan, YU Fei, et al. Easy solid-phase synthesis of pH-insensitive heterogeneous CNTs/FeS Fenton-like catalyst for the removal of antibiotics from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 444: 24-32.
- [58] DU Jiangkun, BAO Jianguo, FU Xiaoyan, et al. Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 132-141.
- [59] GEORGI A, SCHIERZ A, TROMMLER U, et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1/2): 26-36.
- [60] KLAMERTH N, MALATO S, MALDONADO M I, et al. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents[J]. Catalysis Today, 2011, 161(1): 241-246.
- [61] FAN C, TSUI L, LIAO Mingchu. Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment[J]. Chemosphere, 2011, 82(2): 229-236.
- [62] SOUTHWORTH B A, VOELKER B M. Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in the presence of fulvic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(6): 1130-1136.
- [63] LI Jing, MAILHOT G, WU Feng, et al. Photochemical efficiency of $\text{Fe}(\text{III})$ -EDDS complex: $\cdot\text{OH}$ radical production and 17β -estradiol degradation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010, 212(1): 1-7.
- [64] FAUST B C, ZEPP R G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: Roles in the chemistry of atmospheric and surface waters[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(12): 2517-2522.
- [65] LI Yongchao, BACHAS L G, BHATTACHARYA D. Kinetics studies of trichlorophenol destruction by chelate-based Fenton reaction[J]. Environmental Engineering Science, 2005, 22(6): 756-771.
- [66] LEWIS S, LYNCH A, BACHAS L, et al. Chelate-modified Fenton reaction for the degradation of trichloroethylene in aqueous and two-phase systems[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(4): 849-859.
- [67] ZHOU Yanbo, FANG Xingbin, WANG Tenghao, et al. Chelating agents enhanced CaO_2 oxidation of bisphenol A catalyzed by Fe^{3+} and reuse of ferric sludge as a source of catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 638-645.
-
- [作者简介] 王锐(1995—), 硕士研究生。E-mail: melingerwang@outlook.com。通讯作者: 刘宪华, 副教授。E-mail: lxh@tju.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-03-12(修改稿)